

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001) ✓

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/24922 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 12/00, H01M 8/06, C01B 3/38

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09477

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. September 2000 (28.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 755.8 2. Oktober 1999 (02.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplerstrasse 225, 70567 Stuttgart (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

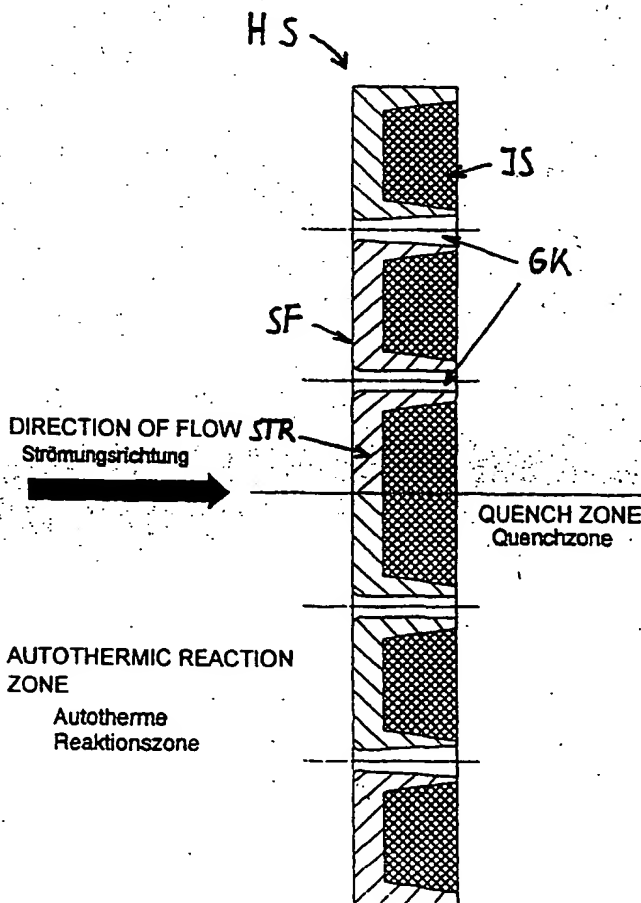
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOCTER, Andreas [DE/DE]; Königstrasse 34, 89077 Ulm (DE). RÖLTGEN, Uli [DE/DE]; Im Nussbaumboden 11, 79379 Müllheim (DE). WIESHEU, Norbert [DE/DE]; Georg-Lacher-Strasse 16, 89312 Günzburg (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AUTOTHERMIC REFORMING REACTOR

(54) Bezeichnung: AUTOTHERMER REFORMIERUNGSREAKTOR



(57) Abstract: The invention relates to an autothermic reforming reactor, comprising an endothermic reaction zone, in which the reforming reaction takes place; - an exothermic reaction zone, in which the energy is released which is required for the reforming reaction; - a quench zone connected downstream of the reaction zones, for the rapid cooling of the reactor gas volume flow. According to the invention, the endothermic reaction zone and the quench zone are separated by a gas permeable heat shield (HS), whereby the heat shield (HS) comprises - thermal insulation (IS) for thermally insulating the endothermic reaction zone and quench zone, in addition to - a thermal radiator (STR) which faces the endothermic reaction zone and radiates the thermal energy which has been absorbed by the reactor gas volume flow.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen autothermen Reformierungsreaktor, umfassend eine endotherme Reaktionszone, in der die Reformierungsreaktion abläuft; - eine exotherme Reaktionszone, in der für die Reformierungsreaktion benötigte Energie freigesetzt wird; - eine den Reaktionszonen nachgeschaltete Quenchzone zur Abschreckungskühlung des Reaktorgasvolumenstroms. Erfindungsgemäss sind endotherme Reaktionszone und Quenchzone durch einen gasdurchlässigen Hitzeschild (HS) getrennt, wobei der Hitzeschild (HS) - eine Thermalisation (IS) zur thermischen Isolation von endothermer Reaktionszone und Quenchzone, sowie - einen der endothermen Reaktionszone zugewandten Temperaturstrahler (STR) zur Abstrahlung der vom Reaktorgasvolumenstrom aufgenommenen thermischen Energie, umfaßt.



(74) Anwälte: WEISS, Klaus usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, FTP - C 106, 70546 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Autothermer Reformierungsreaktor

Die Erfindung betrifft einen autothermen Reformierungsreaktor nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Beim Betrieb von Brennstoffzellen mit Polymermembranen, kurz PEM-Brennstoffzellen genannt, insbesondere für mobile Anwendungen, kann ein wasserstoffreiches Gas aus einem flüssigen Rohkraftstoff durch Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, z.B. Benzin oder Diesel erzeugt werden.

Diese Reaktion kann vorteilhaft in einem autothermen Reaktor durchgeführt werden. Darin wird durch eine exotherme Verbrennung Energie freigesetzt, die zur Beheizung der endothermen Reformierungsreaktion eingesetzt wird. Im Idealfall ist die exotherme Reaktionszone der endothermen Reaktionszone überlagert. Es ist aber auch möglich, die exotherme Reaktion der endothermen Reaktion vorzuschalten. In der endothermen Reaktionszone erfolgt die Umsetzung des zudosierten Wasser/Luft/Kohlenwasserstoff-Gemischs in ein H_2 -reiches Gas, das neben CO_2 auch CO enthält. Um am Ende des Reaktors eine Rückreaktion des CO -Gases im Gasgemisch in elementaren Kohlenstoff (Ruß) zu verhindern, muß das Gasgemisch schnell auf ein niedriges Temperaturniveau herabge-

-2-

kühlt werden. Dies wird durch Wasserzugabe erreicht und wird als Quenchen bezeichnet. Für den Fall der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist dieser Vorgang zum Beispiel in der US 5,358,696 oder der US 2,664,402 beschrieben.

Durch den Quenchvorgang entsteht im Reaktor ein der Abkühlung entsprechendes Temperaturgefälle. Dies ist unerwünscht, da sich durch den damit einher gehenden Wärmeverlust im hinteren

Bereich der endothermen Zone eine zu niedrige Temperatur einstellt. Diese Temperatur ist bestimmend für die Gaszusammensetzung, da das thermodynamische Gleichgewicht der Reformierungsreaktion temperaturabhängig ist.

Aus der DE 197 11 044 A1 ist ein Reaktor zur Klärschlammverbrennung beschrieben. Er ist vertikal ausgerichtet, wobei die Verbrennungszone zur Verbrennung des Klärschlammes sich im unter Bereich befindet, und die innerhalb des Reaktors aufsteigenden Verbrennungsgase zur Trocknung des von oben in den Reaktor eintretenden Klärschlammes eingesetzt werden. Zwischen der Trocknungszone und der Verbrennungszone ist ein Festkörperstrahler angeordnet, der strahlenförmig angeordnete geneigte Schaufeln ähnlich einem Lüfterrad aufweist. Die Schaufeln sind um 30°C gegen die Strömungsrichtung der Verbrennungsgase geneigt. Beim Durchtritt durch den Festkörperstrahler geben die Verbrennungsgase einen Teil ihrer Wärme an den Festkörperstrahler ab. Ein Teil der aufgenommenen Energie wird als Festkörperstrahlung in die Verbrennungszone zurückgestrahlt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Temperaturverteilung im autothermen Reaktor derart zu optimieren, daß die Reaktionszonen von der Quenchzone thermisch möglichst gut abgekoppelt werden. Eine Abkühlung im hinteren Bereich der endothermen Zone sollte vermieden, eine möglichst gute

Energierückkopplung in die vorgeschaltete endotherme Zone jedoch erreicht werden. Dabei sollte der entstehende Druckverlust des Gasvolumenstroms im Reaktor möglichst gering sein.

Diese Aufgabe wird mit dem autothermen Reaktor nach Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Gemäß der Erfindung ist ein gasdurchlässiger Hitzeschild vorgesehen, der zwischen den Reaktionszonen des Reaktors und der Quenchzone im Reaktorgasvolumenstrom angeordnet ist. Der Hitzeschild umfaßt im wesentlichen zwei Komponenten:

- eine Thermalisolation zur thermischen Isolation von endothermer Reaktionszone und Quenchzone,
- einen Temperaturstrahler zur Abstrahlung der aus dem abströmenden Reaktorgasvolumenstrom aufgenommenen thermischen Energie. Seine Oberfläche ist der endothermen Reaktionszone zugewandt. Die Strahlungsleistung steigt gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz mit der 4. Potenz der Oberflächentemperatur. Je heißer die Gastemperatur, um so heißer die Oberfläche des Hitzeschilds und um so höher die in Richtung auf die endotherme Reaktionszone abgestrahlte Energie.

Für die Funktionsweise des erfindungsgemäßen temperaturstabilisierten Reaktors sind somit im wesentlichen folgende Wärmeübertragungsmechanismen von Bedeutung:

- Wärmeübertragung vom Gasvolumenstrom auf den Hitzeschild; hier ist vor allem die konvektive Wärmeübertragung durch erzwungene Konvektion von Bedeutung. Die Erzeugung einer turbulenten Strömung ist hierbei vorteilhaft. Diese kann durch entsprechende geometrische Auslegung des Hitzeschilds erreicht werden. Darüberhinaus

kann die Hitzeschild-Geometrie derart ausgelegt werden, dass der Wärmefluß zu der Oberfläche des Temperaturstrahlers optimiert wird.

- Strahlungswärmeübertragung vom Hitzeschild zurück auf den in der Reaktionszone befindlichen Reformierungskatalysator. Typische Temperaturen bei der Durchführung der Reformierungsreaktion mit Benzin oder Diesel liegen im Bereich von ca. 900°C. Bei diesen Temperaturen ist die abgestrahlte Leistung bereits relativ hoch. Durch die Art der Oberfläche (idealerweise mit der Charakteristik eines schwarzen Strahlers) sowie der Oberflächengüte kann eine maximale Effizienz der Abstrahlung erreicht werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Hitzeschild wird somit eine sehr gute thermische Isolation der Quenchzone gegenüber dem autothermen Bereich des Reaktors erreicht. Die endotherme Reaktionszone kann auf Betriebstemperatur gehalten werden, ohne von dem Temperaturabfall in der Quenchzone beeinflusst zu werden.

Gleichzeitig wird eine Energierückkopplung erreicht, in dem die von dem Hitzeschild aufgenommene Wärme des Gasvolumenstroms in die endotherme Zone zurückgestrahlt wird. Somit können die Wärmeverluste, die durch den abströmenden Gasmassenstrom verursacht werden, wesentlich vermindert werden.

Dem erfindungsgemäßen Hitzeschild besitzt darüberhinaus eine vorteilhafte Wirkung als Energiespeicher bei Lastwechseln, wie im folgenden erläutert wird:

Bei einem Reaktor kann man im wesentlichen zwischen zwei Arten von Wärmeverlusten unterscheiden:

- Wandverluste: Wärmeverluste durch die Reaktorisolierung hindurch und über die Reaktoroberfläche an die Umgebung;

- Gasvolumenstromverluste: Wärmeverluste, die durch den abströmenden Gasmassenstrom und die Gastemperatur verursacht werden. Die Gasvolumenstromverluste sind abhängig vom Gasmassenstrom, der Wärmekapazität des strömenden Gasgemischs und des Temperaturgefälles.

Bei Lastwechseln wird die exotherme Energieabgabe proportional der Laständerung verändert. Da die Wandverluste wesentlich von der Innentemperatur abhängen, die Gasvolumenstromverluste sich aber proportional zu der Last ändern, verschieben sich beim Lastwechsel die Anteile der Verlustarten entsprechend. Je geringer die Last, um so höher der Anteil der Wandverluste und je höher die Last, um so höher der Anteil der Volumenstromverluste.

Der erfindungsgemäße Hitzeschild kann unter den geschilderten Bedingungen als Wärmepuffer dienen, um die Betriebstemperatur des Reaktors zu stabilisieren. Im Lastwechsel nach unten gibt er, abhängig von seiner Wärmekapazität, seine zuvor aufgenommene Energie zeitverzögert ab und verzögert so die Abkühlung. Beim Lastwechsel nach oben wird der proportional steigende Volumenstromverlust durch die Wärmeaufnahme des Hitzeschildes gemindert.

Darüber hinaus wird durch diesen Dämpfungsvorgang eine konstantere Steuerung des Quenchens erreicht. Auch eine gleichmäßigere Versorgung der einem Reaktor nachgeschalteten Shiftreaktion zur CO-Entfernung wird dadurch ermöglicht.

Der erfindungsgemäße Reformierungskatalysator kann insbesondere für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen, z.B. Benzin oder Diesel, eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäße Reformierungsreaktor kann insbesondere in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug zur Speisung der Brennstoffzelle mit Wasserstoff dienen.

Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1: einen erfindungsgemäßen Reaktor in schematischer Darstellung;

Fig. 2: die Strahlungsleistung (Watt) eines erfindungsgemäßen Hitzeschilds in Abhängigkeit von der Temperatur ($^{\circ}\text{C}$);

Fig. 3: eine Ausführung des erfindungsgemäßen Hitzeschilds in schematischer Darstellung;

Fig. 4: eine konkrete Ausführung des erfindungsgemäßen Hitzeschilds;

Fig. 5,6: weitere konkrete Ausführungen des erfindungsgemäßen Hitzeschilds.

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen autothermen Reformierungsreaktor in schematischer Darstellung. Er umfaßt die autotherme Reaktionszone, in der die exotherme Reaktion zur Energiefreisetzung sowie die endotherme Reformierungsreaktion ablaufen. Die zudosierten Kohlenwasserstoffe sowie Luft und H_2O werden darin in ein H_2 -reiches, CO -haltiges Gasgemisch umgesetzt. Der autothermen Reaktionszone nachgeschaltet ist die Quenchzone, in der das Gasgemisch nach Durchströmen des gasdurchlässigen Hitzeschilds durch Zugabe einer Flüssigkeit, üblicherweise Wasser, schnell auf ein niedrigeres Temperaturniveau herabgekühlt wird. Das erfindungsgemäße Hitzeschild ist in dieser Ausführung quer zur Strömungsrichtung des Gasvolumenstroms positioniert. Es ist vorteilhaft so strukturiert, dass es eine möglichst hohe Oberfläche aufweist. Der erfindungsgemäße Hitzeschild erstreckt sich über den gesamten Querschnitt des Reaktors, so daß der Reaktor baulich in zwei Räume getrennt wird.

In Fig. 1 ist zusätzlich eine Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors entlang der Strömungsrichtung aufgezeichnet. Die gestrichelten Linien bezeichnen dabei die Werte in

einem erfindungsgemäßen Reaktor, die durchgezogenen Linie die Werte in einem konventionellen Reaktor. Man erkennt, daß bei dem erfindungsgemäßen Reaktor im Bereich des Hitzeschilds ein starkes Temperaturgefälle herrscht, so daß die Quenchzone von den Reaktionszonen thermisch gut abgekoppelt ist. Demgegenüber weist der konventionelle Reaktor ein steiles Temperaturgefälle über die gesamte Länge des Reaktors auf. Dadurch ergeben sich Wärmeverluste im (in Strömungsrichtung gesehen) hinteren Bereich der Reaktionszone mit den in der Beschreibungseinleitung erläuterten Nachteilen.

Fig. 2 zeigt die Strahlungsleistung eines erfindungsgemäßen Hitzeschilds für einen bestimmten, beispielhaften Durchmesser. Wie man aus der Zeichnung erkennen kann, steigt die Strahlungsleistung gemäß Stefan-Boltzmann-Gesetz proportional zur 4. Potenz der Temperatur.

Fig. 3 zeigt eine Ausführung des erfindungsgemäßen Hitzeschilds in schematischer Darstellung. Der Hitzeschild HS ist in dem Reaktorgasvolumenstrom zwischen der autothermen Reaktionszone und der Quenchzone angeordnet. Der Hitzeschild HS umfaßt in dieser Ausführung folgende Elemente, die schichtartig nebeneinander angeordnet sind:

- Temperaturstrahler STR aus einem Schaum aus Metall oder Keramik. Er ist der autothermen Reaktionszone zugewandt und strahlt die über Konvektion vom Reaktorgasvolumenstrom auf den Hitzeschild übergegangene Wärme als Temperaturstrahlung in die Reaktionszone zurück.
- Thermalisation IS aus einer thermisch isolierenden Keramikgussmasse oder einem vorgeformten Keramikteil. Sie kann einen schaumartigen Aufbau aufweisen.
- Verdampferstruktur VD aus einem Metallschaum mit möglichst hoher Oberfläche. Sie dient dazu, das Quenchen des Reaktorgasvolumenstroms zu unterstützen, in dem die

zur Kühlung zugegebene, z.B. eingespritzte oder eingedüστε Wasser an ihrer Oberfläche möglichst schnell verdampft wird.

Fig. 4 zeigt eine konkrete Ausführung des erfindungsgemäßen Hitzeschilds HS. Er umfaßt den Temperaturstrahler STR, dessen gegen die Reaktionszone gerichtete Oberfläche als Strahlungsfläche SF dient, über die die vom Gasvolumenstrom auf den Hitzeschild HS übergegangene Wärme als Strahlungsenergie in die Reaktionszone zurückgestrahlt wird. Außerdem ist eine Thermalisolation IS vorhanden.

Die konstruktive Auslegung des Hitzeschilds HS ist so ausgelegt, dass eine möglichst hohe Strahlung in Gegenstromrichtung erzielt wird, und gleichzeitig eine möglichst gute thermische Isolation gegenüber der in Strömungsrichtung nachgeschalteten Quenchzone. Für eine gute Wärmeübertragung aus dem Gasvolumenstrom auf den Hitzeschild HS ist die Erzeugung einer turbulenten Strömung vorteilhaft, z.B. durch eine geeignete Wahl des Strömungsquerschnitts. In der dargestellten Ausführung sind die Strömungskanäle GK für den Reaktorgasvolumenstrom entweder konisch oder zylinderförmig ausgebildet. Die Wände der Strömungskanäle GK werden durch den Temperaturstrahler STR gebildet. Dadurch wird der Wärmefluß zur strahlungsaktiven Oberfläche SF des Temperaturstrahlers STR hin optimiert. Die Thermalisolation IS besteht in dieser Ausführung somit aus einer Mehrzahl einzelner, nicht zusammenhängender Bereiche.

Fig. 5 und 6 zeigen weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Hitzeschilds HS. Dargestellt ist jeweils der Temperaturstrahler als äußerster Schicht des Hitzeschilds. Jede Ausführung ist sowohl in Draufsicht als auch im Querschnitt dargestellt. Die obere Abbildung, Fig. 5a, zeigt eine erste Ausführung des Temperaturstrahlers als Keramik- oder Metallschaum. Fig. 5b zeigt eine weitere Ausführung, bei der der Temperaturstrahler als Kreuzkanalstruktur z.B.

gemäß der DE 43 34 981 A1, ausgebildet ist. Fig. 5c und Fig. 5d schließlich zeigen Ausführungen aus Drahtgitterstrukturen bzw. Lochblechen.

In Fig. 6 sind Ausführungen des erfindungsgemäßen Hitzeschilds HS dargestellt, der verschiedene Spaltstrukturen als Strömungskanäle GK für den Gasvolumenstrom aufweist. Fig. 6a zeigt eine Spaltstruktur aus mehreren konzentrischen Ringspalten. Fig. 6b zeigt eine Spaltstruktur nach Art einer Bienenwabe. Dabei bilden die "Stege" zwischen den "Waben" die Spalte, während die "Waben" die Oberfläche SF des Temperaturstrahlers darstellen.

Besonders geeignete Materialien für den Hitzeschild HS sind solche, die die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Minimaler Druckverlust,
- Maximale Oberfläche, insbesondere senkrecht zur Strömungsrichtung,
- Temperaturbeständigkeit,
- Temperaturwechselbeständigkeit,
- Verzunderungsfestigkeit.

Letztgenannte Eigenschaft ist aus dem Grunde relevant, da es bei inhomogener Gemischbildung in der Reaktionszone zum Durchbruch von O_2 kommen kann.

Patentansprüche

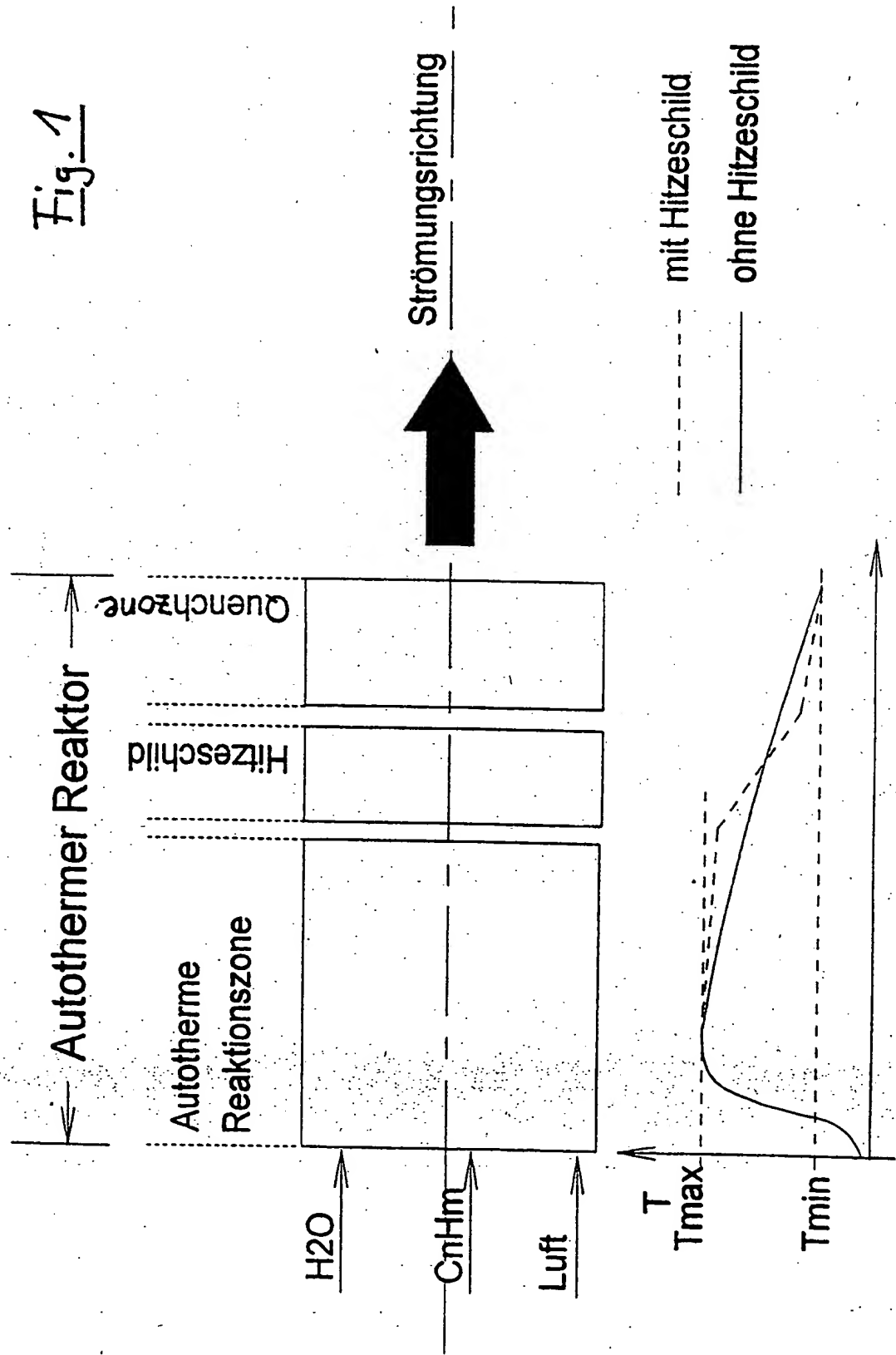
1. Autothermer Reformierungsreaktor, umfassend
 - eine endotherme Reaktionszone, in der die Reformierungsreaktion abläuft;
 - eine exotherme Reaktionszone, in der für die Reformierungsreaktion benötigte Energie freigesetzt wird;
 - eine den Reaktionszonen nachgeschaltete Quenchzone zur Abschreckungskühlung des Reaktorgasvolumenstroms durch Zugabe einer Flüssigkeit;dadurch gekennzeichnet,
daß endotherme Reaktionszone und Quenchzone durch einen gasdurchlässigen Hitzeschild (HS) getrennt sind, wobei der Hitzeschild (HS)
 - eine Thermalisolation (IS) zur thermischen Isolation von endothermer Reaktionszone und Quenchzone, sowie
 - einen der endothermen Reaktionszone zugewandten Temperaturstrahler (STR) zur Abstrahlung der aus dem Reaktorgasvolumenstrom aufgenommenen thermischen Energie in Gegenstromrichtung,umfaßt.
2. Autothermer Reformierungsreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Hitzeschild (HS) auf seiner der Quenchzone zugewandten Seite eine Verdampferstruktur (VD), z.B. aus einem Metallschaum umfaßt.

3. Autothermer Reformierungsreaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die exotherme Reaktionszone der endothermen Reaktionszone vorgeschaltet ist.
4. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die exotherme Reaktionszone der endothermen Reaktionszone überlagert ist.
5. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Hitzeschild (HS) Strömungskanäle (GK) aufweist, deren Wände durch den Temperaturstrahler (STR) gebildet sind.
6. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Temperaturstrahler (STR) und/oder die Thermalisolation (IS) als Kreuzkanalstruktur, Drahtgitterstruktur oder Lochblech ausgebildet sind.
7. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Temperaturstrahler (STR) als schaumartige Struktur aus Metall oder Keramik oder aus einem Metall/Keramik-Verbund ausgebildet ist.
8. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Thermalisolation (IS) als schaumartige Struktur aus Keramik ausgebildet ist.

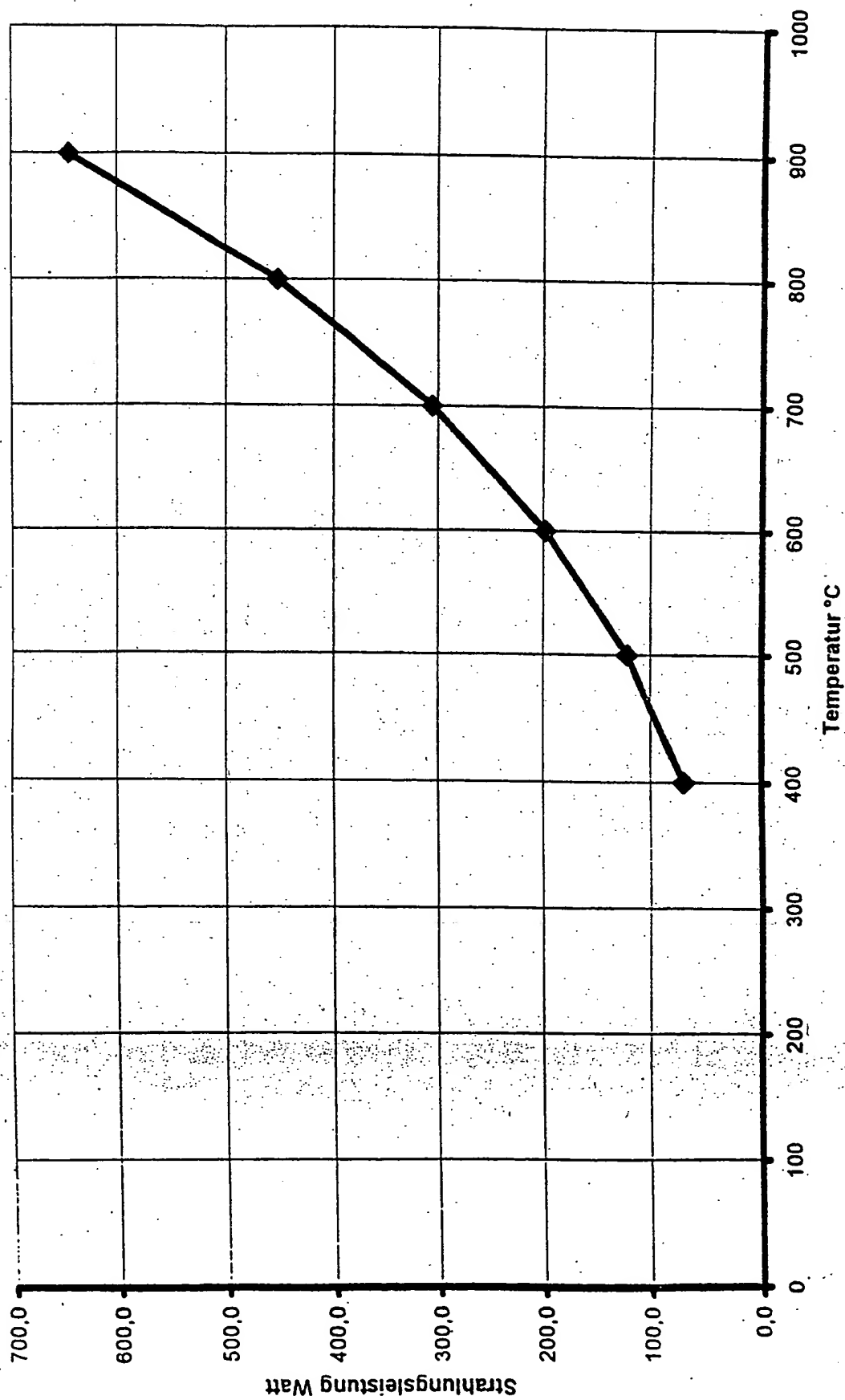
-12-

9. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Temperaturstrahler (STR) und/oder die Thermalisation (IS) Spaltstrukturen in Form von konzentrischen Ringspalten oder in Form von Wabenstrukturen aufweisen.

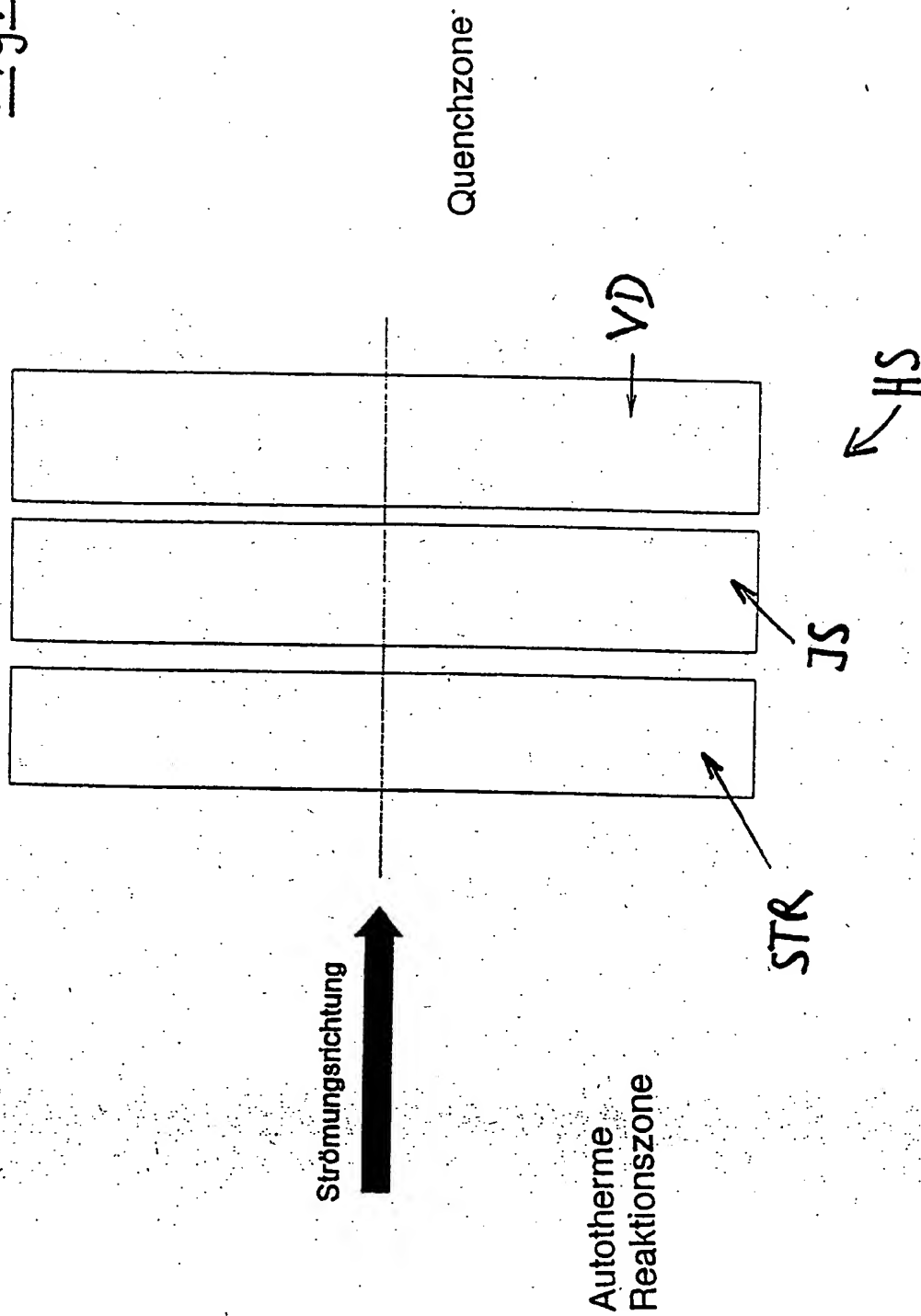
1/6

Fig. 1

2/6

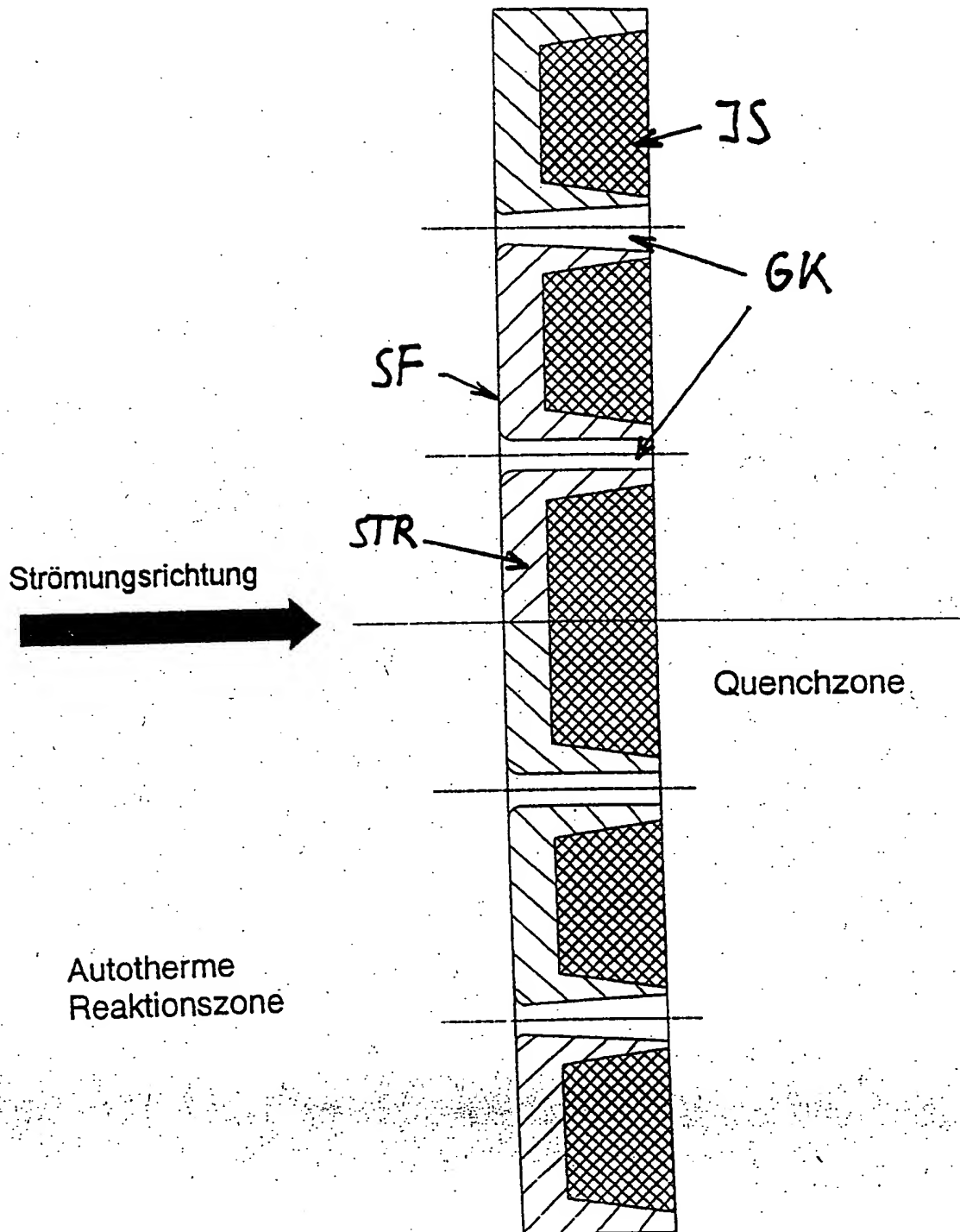
Fig. 2

3/6

Fig. 3

4/6
HS →

Fig. 4



5/6

Fig. 5

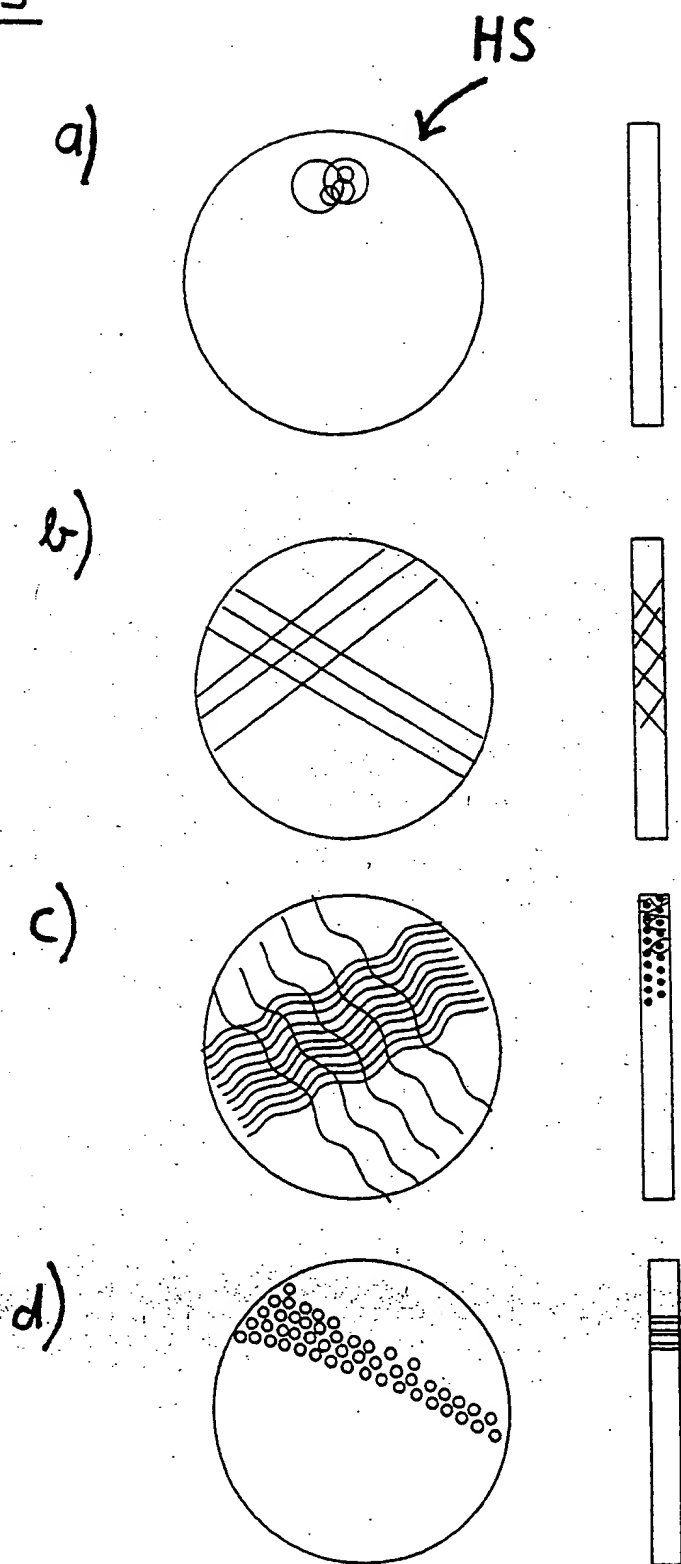
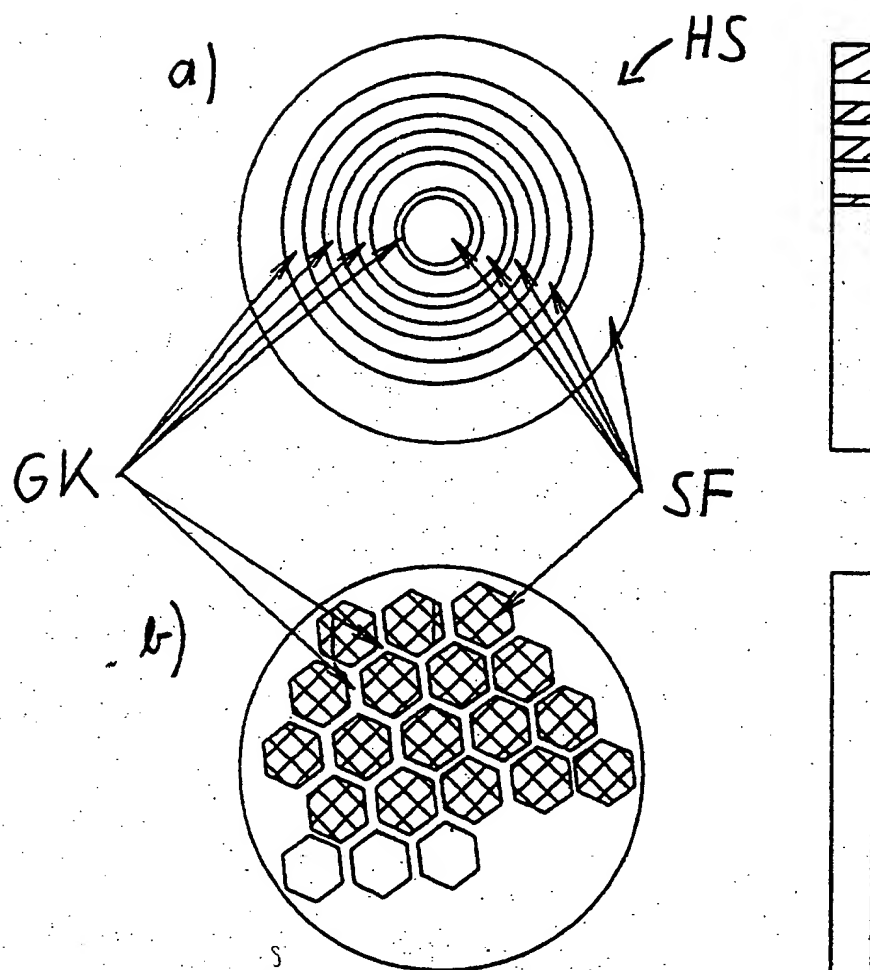


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No

PCT/EP 00/09477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J12/00 H01M8/06 C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J H01M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 822 521 A (FUDERER ANDRIJA) 18 April 1989 (1989-04-18) claims 1-20	1-9
A	US 4 203 906 A (SATO TAKAHISA ET AL) 20 May 1980 (1980-05-20) claims 1-13	1-9
P, A	EP 0 967 005 A (DBB FUEL CELL ENGINES GMBH) 29 December 1999 (1999-12-29) claims 1-5	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 2001

Date of mailing of the international search report

08/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistia. M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In: International Application No

PCT/EP 00/09477

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4822521 A	18-04-1989	US 4650651 A CA 1285899 A GB 2199841 A,B IN 167731 A	17-03-1987 09-07-1991 20-07-1988 15-12-1990
US 4203906 A	20-05-1980	JP 54019479 A JP 54019480 A JP 1440699 C JP 54021966 A JP 60029290 B AU 529228 B AU 3784778 A FR 2397381 A GB 2001257 A,B US 4256783 A	14-02-1979 14-02-1979 30-05-1988 19-02-1979 10-07-1985 02-06-1983 10-01-1980 09-02-1979 31-01-1979 17-03-1981
EP 0967005 A	29-12-1999	DE 19827879 C	13-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In .ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09477

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J12/00 H01M8/06 C01B3/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J H01M C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 822 521 A (FUDERER ANDRIJA) 18. April 1989 (1989-04-18) Ansprüche 1-20	1-9
A	US 4 203 906 A (SATO TAKAHISA ET AL) 20. Mai 1980 (1980-05-20) Ansprüche 1-13	1-9
P, A	EP 0 967 005 A (DBB FUEL CELL ENGINES GMBH) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Ansprüche 1-5	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Battistig, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09477

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4822521 A	18-04-1989	US 4650651 A	17-03-1987
		CA 1285899 A	09-07-1991
		GB 2199841 A,B	20-07-1988
		IN 167731 A	15-12-1990
US 4203906 A	20-05-1980	JP 54019479 A	14-02-1979
		JP 54019480 A	14-02-1979
		JP 1440699 C	30-05-1988
		JP 54021966 A	19-02-1979
		JP 60029290 B	10-07-1985
		AU 529228 B	02-06-1983
		AU 3784778 A	10-01-1980
		FR 2397381 A	09-02-1979
		GB 2001257 A,B	31-01-1979
		US 4256783 A	17-03-1981
EP 0967005 A	29-12-1999	DE 19827879 C	13-04-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.